

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01306575 A**(43) Date of publication of application: **11.12.89**

(51) Int. Cl.

**C23C 28/04**  
**C23C 18/12**  
**C23C 22/00**

(21) Application number: **63137339**(22) Date of filing: **06.06.88**(71) Applicant: **mitsubishi alum co ltd**

(72) Inventor: **iwama tetsuji**  
**katsumata tsuyoshi**

**(54) ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY MATERIAL  
 HAVING CORROSION RESISTANT LAMINATED  
 COATING FILM**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an Al material having superior corrosion, weather and heat resistances by successively forming an inorg. oxide coating film as an intermediate layer and a specified amt. of a hard coating film consisting of Si and O on an Al material.

**CONSTITUTION:** An inorg. oxide coating film as an

intermediate layer and about 15W300mg/dm<sup>2</sup> hard coating film consisting of Si and O are successively formed on an Al or Al alloy material. The surface of the hard coating film is composed of fine grains of about 0.005W0.05μm grain size. The intermediate layer is made of about 2W8mg/dm<sup>2</sup> oxide hydrate. The layer may be an inorg. oxide coating film contg. a salt of Si, Cr, Zr, Ti, Mo, V or W. An Al or Al alloy material having superior corrosion, weather and heat resistances can be obtd.

**COPYRIGHT:** (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平1-306575

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日  
C 23 C 28/04 6813-4K  
18/12 6686-4K  
22/00 Z-8928-4K 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐食性複合皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金材

⑯ 特 願 昭63-137339

⑰ 出 願 昭63(1988)6月6日

⑱ 発 明 者 岩 間 哲 治 静岡県裾野市稲荷82-1

⑲ 発 明 者 勝 又 堅 静岡県裾野市深良3218-1

⑳ 出 願 人 三菱アルミニウム株式 東京都港区芝2丁目3番3号  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又は  
アルミニウム合金材

2. 特許請求の範囲

- (1) 無機質系酸化皮膜からなる中間層と約15~300 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のSi及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる系統の硬質皮膜とで構成される耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材、
- (2) 硬質皮膜の表面が約0.005~0.05 $\mu\text{m}$ の微細な粒状を呈することを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材、
- (3) 中間層の無機質系酸化皮膜が約2~8 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ の水和酸化皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材、
- (4) 中間層の無機質系酸化皮膜がSi、Cr、

Zr、Ti、Mo、V、Wの各元素の1つからなる金属層又はアンモニウム塩のうちの一種以上を介在する無機質系酸化皮膜からなり、該酸化皮膜量が上記元素換算で約0.02~1.5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば建築、機械、自動車又は電気等といった各種分野で用いられるアルミニウム又はアルミニウム合金材(以下、アルミニウム材とする)に関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

従来、アルミニウム材は、例えば、自動車のホイールに用いられる場合には、そのホイールの構造によって、1ピース、2ピース、又は3ピースの3つのタイプに分類される。1ピースタイプホイールとは、ホイールリム及びディスク等を一体構造として鍛造あるいは鍛造で作られ、材質的に

は、通常Al-Si系合金で構成されている。

一方、2ピース又は3ピースタイプのホイールは、ホイールとディスクとがそれぞれ別々に製造され、ホイールリムは、アルミニウム合金を圧延又は押出することにより製造した展伸材をロール成形又はヘラ絞り成形(スピンニング成形)、パフ研磨することによって作られ、材質的には、一般的にJIS A5052、JIS A5154といったAl-Mg系合金からなっている。また、ディスクは鍛造、鍛造等で作られ、材質的には、JIS A6061といったAl-Mg-Si系、Al-Si系のアルミニウム合金が使われている。

そして、これらホイールリムとディスクとはボルト又は溶接によって結合され、ホイールとして一体化されるものである。

このようなアルミニウム合金製ホイール及びその部材は、所定形状に成形加工した後、通常、ノッキ、陽極酸化、塗装、電解着色あるいは染色して、例えばホワイト、シルバー、ブラック、ゴールドというような各種の色調に仕上げられる。

化学研磨した後、クリヤーな有機樹脂塗装が行なわれている。このような場合には皮膜が軟かいため、表面に傷が発生し易く、溶接時に加熱せられたり、大気中で紫外線等にさらされると、皮膜が剥離するといった問題点がある。

一方、現行の光輝性を向上させた表面処理としてパフ研磨及び/又は化学研磨、陽極酸化皮膜処理がなされたものがあるが、この場合には、溶接時の熱影響によっては、皮膜にひび割れが発生し、外観的に問題がある。

又、陽極酸化後の皮膜欠陥をなくして、表面の平滑性を向上して光輝性を付与するために、アルミニウム合金中に含有されるFe、Siといった不純物元素の含有量を少なくした材質のものが提案されているものの(特開昭62-29973号公報)、これらの材質のものは、地金純度の高いものを使用するのでコスト高になる。

又特公昭57-43634号公報等で提案されているケイ酸塩コーティング処理では、耐熱性及び耐候性は良好であるものの、ケイ酸塩化合物は、塗布後

その利用面では、耐食性、耐候性、光輝性、耐熱性を有する安価な表面処理法が囑望されている。

従来一般に、表面にクロムノッキが施されている例が多い。すなわち、アルミニウム合金製ホイール又はその部材をリンケート処理してから、Cr、Ni等を10-50 $\mu$ mの厚みに下地ノッキし、その上に0.2-0.3 $\mu$ m厚のCrノッキをして鏡面を得ているわけであるが、この場合には、次のような問題点がある。すなわち、

- ①10-50 $\mu$ m程度の厚膜の割には、耐食性、耐候性が良好でなく、使用後に表面に白いもりが生じる。
- ②陽極酸化及び塗装と比べて価格が高い。
- ③1ピースホイールに適用する場合は、リンケート処理が不完全になり易く、ホイール素地とノッキ皮膜との密着性が悪くなり、ノッキ皮膜が剥離する。
- ④2ピース又は3ピースホイールに適用する場合は、リム及びディスクを溶接する時の熱によって皮膜が剥離する。

又、ホイール表面の光輝性及び耐食性を向上させるために、ホイール表面をパフ研磨及び/又は

の焼付温度を240℃以上と高くする必要があり、アルミニウム材の機械的性質が低下したり、膜が白濁し易いといった問題点もある。さらには、上記のようなケイ酸塩コーティングのその他の問題点として、多数の細孔が形成されているため皮膜がもろく、耐食性が劣化したり、素地との密着性が劣化するといった点があり、屋外使用時の耐食性もしくは変形応力がかかる部分での皮膜密着性は、悪いことが判っている。

〔発明の開示〕

本発明は、上記の如きいくつかの問題点について、一つ一つ研究をすすめていく段階で為されたものであって、

(1) 無機質系酸化皮膜よりなる中間層とSi及びOからなる系統の硬質皮膜とで構成される耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材、をその要旨とするものであり、さらには、

(2) 耐食性硬質皮膜が約0.005-0.05 $\mu$ mの微細な柱状を呈する硬質皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有

するアルミニウム材であり、

(3) 中間層の無機質系酸化皮膜が約 $2\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ の水和酸化皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材であり、

(4) 中間層の無機質系酸化皮膜はSi、Cr、Zr、Ti、Mo、V、Wの各元素の一つからなる金属塩又はアンモニウム塩のうち一種以上を介在してなるものであって、その塗布皮膜量が上記元素換算で約 $0.02\sim 1.5\text{mg}/\text{dm}^2$ であることを特徴とする耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材、に特徴を有するものである。

以下、本発明の構成について更に説明すると、本発明の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材の表面層の材質は、主成分として、アルカリ金属元素等を含有せず単にSi及びO元素から構成され、その皮膜は粒径が約 $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$ の緻密な粒状を呈する $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜となっている。これらの皮膜は種々の方法で形成しうるものであるが、その一例を挙げれば次の通りである。

ても良い。上記の $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜の塗布量が $15\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $0.5\mu\text{m}$ 膜厚相当)より少ないと外観的に干渉膜となり虹色が出てしまい、平滑性も劣り、好ましくない。逆に塗布量が $300\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $10\mu\text{m}$ 膜厚相当)より多い場合には、皮膜の粒子径が $0.05\mu\text{m}$ を越えて異状析出するので、アルミニウム材表面の光輝性が失われ、皮膜の密着性も劣化し、さらにはひび割れが入り易くなり、好ましくない。又アルミニウム材自体の表面は、中心線平均粗さ(Ra)が約 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが光輝性の面から望ましいものである。

次に、アルミニウム材の中間層としての水和酸化皮膜は、通常、中性又は塩基性溶液で処理されることによって形成されるものであり、例えば、沸騰純水中に浸漬することによって形成されるペーサイト系皮膜、トリエタノールアミン、アンモニア又は苛性ソーダ等各種の塩基性物質によって、 $\text{PH}9\sim 12$ に調整された純水溶液で処理して形成される皮膜等がある。

尚、このような水和酸化皮膜形成のための溶液

例えば、水和酸化皮膜等が施されたアルミニウム材表面にエチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤に分散又は溶解させた有機シリカ系化合物溶液を塗布後、これをアルミニウム材の機械的性質の低下が加熱前の10%以下となるような焼付条件、例えば、 $200^\circ\text{C}$ 、10分で焼付ければ良い。尚、焼付条件は、アルミニウム材の組成(AI-Fe-Si系、AI-Mg系、AI-Si系、AI-Mn系、AI-Mg-Si系etc)、調質状態等によって一般的には定まらないが、焼付温度が約 $220^\circ\text{C}$ 以上ではアルミニウム材の機械的性質低下が10%より大きくなるので好ましくない。

そして、有機シリカ系化合物皮膜は、焼付処理により、その組成を $\text{SiO}_2$ 系の硬質皮膜に変成されてゆく。これらの $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜は粒径が $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$ の緻密で緻密な粒状の皮膜となるので、使用雰囲気における耐食性は格段に優れ、アルミニウム材の光輝性も長く保持される。尚、 $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を構成するための有機シリカ系化合物溶液の塗布は1回でも良いが2回以上行っ

中に、例えば、次亜ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩等の酸化剤の一つ以上が所定量添加されているときには、その後の二次皮膜の密着性を一層向上したものとすることができる。

そして、上記のようにして形成される水和酸化皮膜は、その皮膜量が約 $2\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 膜厚相当)、より好ましくは約 $5\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ のものが望ましいものである。

すなわち、水和酸化皮膜量が $2\text{mg}/\text{dm}^2$ に満たないときには、複合皮膜となった場合の密着性向上効果が少なく、逆に、 $8\text{mg}/\text{dm}^2$ を越えるようになると、複合皮膜の加工性等が劣るようになり、従って耐食性等も低下するようになるのである。

さらに、中間層としての無機質系酸化皮膜として、アルミニウム材の最終用途によっては、Si、Cr、Zr、Ti、Mo、V、W、の各元素の一つからなる金属塩又はアンモニウム塩の一種以上を含む溶液で処理する方法も採用することができる。

これらの金属塩又はアンモニウム塩等を一種以上含む溶液で処理することにより、該アルミニウ

ム材に塗布量として上記元素換算で  $0.02 \sim 1.5 \text{ mg/dm}^2$  (約  $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$  膜厚相当) の酸化皮膜を形成して、その後の有機シリカ系化合物溶液で処理してできる耐食性複合皮膜の性能をより向上したものとすることができる。

すなわち、該酸化皮膜量が上記元素換算で  $0.02 \text{ mg/dm}^2$  に満たない場合には、複合皮膜の密着性向上効果が期待できず、又、逆に該酸化皮膜が上記元素換算で  $1.5 \text{ mg/dm}^2$  を越えるようになると、 $150^\circ\text{C}$  以上の高温下で皮膜中の水分が減り、耐高温特性が劣化するようになる。

上記のようにして形成された、本発明の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材は、

- ①クロムノッキと同等な平滑性を有する光輝性アルミニウム材とすることができる。
- ②耐食性は通常の約  $20 \mu\text{m}$  厚以上の陽極酸化皮膜と同等であり、
- ③溶接等の熱又は紫外線等によって、皮膜が変色したり変質したりせず、良好な耐熱性、耐候性を有するアルミニウム材が得られ、

その後、イソプロピルアルコールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(サンルー社製品 HS-K、固形分濃度:  $15 \text{ wt}\%$ )中に浸漬して大気中  $200^\circ\text{C}$ 、20分間焼付乾燥した。該アルミニウム合金押出材表面には、 $\text{SiO}_2$  系硬質皮膜が、約  $50 \text{ mg/dm}^2$  形成された。

#### 実施例 2

Mg  $2.5 \text{ wt}\%$ 、Fe  $0.18 \text{ wt}\%$ 、Cu  $0.07 \text{ wt}\%$ 、Si  $0.1 \text{ wt}\%$ 、Mn、Ti、Cr 及び Zn が各々  $0.02 \text{ wt}\%$  以下、残部 Al 及び不可避不純物からなる Al-Mg 系アルミニウム合金よりなるホイールリム材を所定のリムに成形加工した後、約  $50^\circ\text{C}$  に調整した弱アルカリ系無機リン酸ソーダ水溶液(濃度:  $2 \text{ wt}\%$ 、共栄油脂社製品: ライトクリーン M4)中で脱脂処理した。ついで該アルミニウム材を水洗してから、濃度  $5 \text{ wt}\%$  の 1 号水ガラス溶液(PH 12.3)に約  $80^\circ\text{C}$  の温度下で浸漬した。該アルミニウム材表面に Si 換算で約  $0.2 \text{ mg/dm}^2$  のケイ素系酸化皮膜を得た。

その後、実施例 1 と同様にイソプロピルアルコ

④アルミニウム材の材質も低純度のもので使えるので生産コストを下げることができる。

⑤ホイールリム等のように繰り返し応力のかかるような場合でも、複合皮膜が剥離することがない。

⑥有機シリカ系化合物溶液中に、例えば、チタンホワイト、チタンブラック等所望の顔料又は着色剤を添加することにより、アルミニウム材の用途に応じた外観を呈することが可能となる、

等の優れた効果を発揮することができる。

次に、本発明の実施例について詳述する。

#### [実施例]

##### 実施例 1

Mg  $0.8 \text{ wt}\%$ 、Fe  $0.2 \text{ wt}\%$ 、Cu  $0.03 \text{ wt}\%$ 、Si  $0.5 \text{ wt}\%$ 、Mn、Ti、Cr 及び Zn が各々  $0.02 \text{ wt}\%$  以下残部 Al 及び不可避不純物からなる Al-Mg-Si 系アルミニウム合金を所定の押出材にし、バフ研磨した後で、約  $98^\circ\text{C}$  に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液(濃度:  $200 \text{ ppm}$ 、PH:  $10.5$ )中に浸漬して約  $6 \text{ mg/dm}^2$  の水和酸化皮膜をアルミニウム合金材表面に形成した。

ールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(サンルー社製品、HS-K、固形分濃度:  $15 \text{ wt}\%$ )中に浸漬して、アルミニウム合金製リム表面に  $\text{SiO}_2$  系硬質皮膜を約  $50 \text{ mg/dm}^2$  形成した。

##### 実施例 3

Fe  $0.3 \text{ wt}\%$ 、Si  $0.1 \text{ wt}\%$ 、Mn、Ti、Cr、及び Zn が各々  $0.02 \text{ wt}\%$  以下、残部 Al 及び不可避不純物からなるアルミニウム材を所定の板厚に充てりロールにより圧延した。該アルミニウム材を有機溶剤で脱脂してから  $35 \sim 40^\circ\text{C}$ 、PH 2.7 に調整したボンデライト #3751(日本パーカライジング社製品)中に15秒間浸漬した。

該アルミニウム材表面には、Ti 系酸化皮膜を Ti 換算で  $0.03 \text{ mg/dm}^2$  形成し、さらに、実施例 1 と同様に処理して  $\text{SiO}_2$  系硬質皮膜を塗布量で約  $50 \text{ mg/dm}^2$  形成した。

##### 実施例 4

実施例 3 において、Ti 系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を、アロジン #401(日本ペイント社製品、濃度:  $2.5$

wt%)及ビアロジン#45(日本ペイント社製品、濃度:0.35wt%)を含むリン酸クロノート処理液でスプレー処理して得たCr系酸化皮膜(皮膜量:Cr換算で約0.5mg/dm<sup>2</sup>)を形成する以外は、すべて同様に行い、該アルミニウム材表面に、さらにSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を約50mg/dm<sup>2</sup>形成して、耐食性アルミニウムフィン材とした。

#### 実施例 5

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%フッ化ジルコニウム浴に温度60~65℃で浸漬して得たZr系酸化皮膜(皮膜量:Zr換算で約0.1mg/dm<sup>2</sup>)を形成する以外は、すべて同様に行い、該アルミニウム材表面に50mg/dm<sup>2</sup>のSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を形成した。

#### 実施例 6

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%モリブデン酸ナトリウム浴に60~65℃で浸漬して得たMo系酸化皮膜(皮膜量:Mo換算で0.1mg/dm<sup>2</sup>)

を形成する以外は、全て同様に行い、該アルミニウム材表面にさらに50mg/dm<sup>2</sup>のSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を形成した。

#### 実施例 7

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%バナジン酸アンモニウム浴に温度60~65℃で浸漬して得たV系酸化皮膜(皮膜量:V換算で約0.05mg/dm<sup>2</sup>)を形成する以外は、全て同様に行い、該アルミニウム材表面にさらに、50mg/dm<sup>2</sup>のSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を形成した。

#### 実施例 8

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%タンゲステン酸ナトリウム浴に温度60~65℃で浸漬して得たW系酸化皮膜(皮膜量:W換算で約0.05mg/dm<sup>2</sup>)を形成する以外は、全て同様に行い、該アルミニウム材表面に、さらに50mg/dm<sup>2</sup>のSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を形成した。

#### 実施例 9

Mg 4.5wt%、Fe 0.1wt%、Cu 0.07wt%、Si 0.1wt%、Mn、Ti、Cr及びZnが各々0.02wt%以下、残部Al及び不可避不純物からなるAl-Mg系アルミニウム材を所定の形状のアルミニウムディスタ材に加工後、レアシング溶液(サンレアース社製品、ケイ酸塩を主成分とする溶液)中に80℃で浸漬した。水洗、乾燥後、該アルミニウム材表面に、Si換算で約1.5mg/dm<sup>2</sup>のSi系酸化皮膜を形成した。

ついで、実施例1と同様な有機シリカ系化合物塗料を塗布し、大気中で200℃、20分間焼付けた。この塗布-焼付工程を5サイクル繰り返して、該アルミニウム材表面に、約290mg/dm<sup>2</sup>のSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を形成して、磁気ディスク用Al基盤とした。

#### 実施例 10

実施例1において、同一組成のアルミニウム板材(板厚0.2mm)に水和酸化皮膜形成後、固形分濃度約5%の有機シリカ系化合物塗料(サンルーク社製品、HS-K、原液(固形分15wt%))をイソプロピ

ルアルコールで希釈)を用いた以外は、すべて同様に行って、該アルミニウム材表面にSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜15mg/dm<sup>2</sup>を形成して平版印刷用アルミニウム板とした。

#### 実施例 11

実施例2において、Si系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を濃度2%アロジン#1000(日本ペイント社製品)溶液中に浸漬して得たCr系酸化皮膜(皮膜量:Cr換算で約0.4mg/dm<sup>2</sup>)を形成した。

その後イソプロピルアルコールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(東芝シリコン社製品、シリコンハードコート XR-31、固形分濃度:30wt%)を該アルミニウム材表面にスプレー塗布し、大気中で150℃、20分間焼付けた。該アルミニウム材表面にSiO<sub>2</sub>系硬質皮膜を約80mg/dm<sup>2</sup>形成し、自動車用ホイールリム材とした。

#### 比較例 1

有機シリカ系化合物塗料の塗布、焼付工程を7回行うことの他は、すべて実施例1と同様に行い、

アルミニウム材表面に $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を皮膜量で約 $330\text{ng}/\text{dm}^2$ 形成した。

比較例 2

有機シリカ系化合物塗料の固形分濃度を約2wt%に希釈したものを塗布する以外は、すべて実施例1と同様にして、アルミニウム材表面に $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を約 $10\text{ng}/\text{dm}^2$ 形成した。

比較例 3

実施例1において、水和酸化皮膜処理を省略する以外は、すべて同様にした。

比較例 4

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を塗布して $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を形成させる代わりに、該アルミニウム材表面に陽極酸化皮膜を約 $8\mu\text{m}$ 形成した。

比較例 5

比較例4における陽極酸化皮膜を約 $15\mu\text{m}$ にする以外は、比較例4と同様に行った。

比較例 6

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を

塗布して $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を形成させる代わりに、リンケート処理を行い、亜鉛置換皮膜を生成した後、順次半光沢Niノッキ、光沢Niノッキして各々 $10\mu\text{m}$ のノッキ膜を形成し、その後光沢ノッキ膜上にCrノッキ( $0.2\mu\text{m}$ )相当を生成させた。

比較例 7

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を塗布して、 $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を形成させる代わりに、 $220^\circ\text{C}$ 、30秒の焼付手段によって、 $30\text{ng}/\text{dm}^2$ のアクリルモノアミン樹脂(日本ペイント社製 UX80-119)を塗って皮膜を形成した。

比較例 8

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を塗布して $\text{SiO}_2$ 系硬質皮膜を形成させる代わりに、ケイ酸ソーダ溶液を塗布し、その後これを $30^\circ\text{C}$ で乾燥し、ついで $250^\circ\text{C}$ で焼付け、酸処理、水洗により皮膜中の金属イオンを除去して微細孔を形成した。

さらに、該アルミニウム材表面に再びケイ酸ソーダ溶液を塗布して微細孔を充たし、その後、 $30^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $250^\circ\text{C}$ で焼付けし、酸処理、水洗を行い、該アルミニウム材表面にケイ酸ソーダ化合物を約 $30\text{ng}/\text{dm}^2$ 形成した。

表

|       | 皮膜量<br>( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) | SiO <sub>2</sub> 系の結核<br>( $\mu\text{m}$ ) | アルミニウム材<br>の光輝性 (%) | 外 観    | CASS試験 | 耐食性    | 耐熱性    | 塗膜密着性  | 備 考   |
|-------|--------------------------------------|--|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| 実施例1  | 50(SiO <sub>2</sub> 系皮膜)             | 0.005~0.03                                 | 65                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | 水和酸化皮膜 $6\mu\text{g}/\text{dm}^2$             |
| 実施例2  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 72                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | ケイ素酸化皮膜 $0.2\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Si換算)   |
| 実施例3  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | Ti系酸化皮膜 $0.03\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Ti換算)  |
| 実施例4  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | Cr系酸化皮膜 $0.5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Cr換算)   |
| 実施例5  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | Zr系酸化皮膜 $0.1\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Zr換算)   |
| 実施例6  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | Mo系酸化皮膜 $0.1\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Mo換算)   |
| 実施例7  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | V系酸化皮膜 $0.05\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (V換算)    |
| 実施例8  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | W系酸化皮膜 $0.05\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (W換算)    |
| 比較例1  | 330( " )                             | 0.005~0.2                                  | 55                  | ひび割れ少々 | 9.5    | 腐食変色無し | ひび割れ   | 塗膜剥離   | 水和酸化皮膜 $6\mu\text{g}/\text{dm}^2$             |
| 比較例2  | 10( " )                              | 0.005~0.03                                 | 55                  | 干渉色有り  | 8      | 腐食変色少々 | 変化無し   | 塗膜剥離無し | 水和酸化皮膜 $6\mu\text{g}/\text{dm}^2$             |
| 比較例3  | 50( " )                              | 0.005~0.03                                 | 72                  | 良      | 7      | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離少々 | 無機質系酸化皮膜無し                                    |
| 比較例4  | 6 $\mu\text{m}$ (陽極酸化)               | —  | 45                  | 光沢劣化   | 6      | 腐食有    | ひび割れ少々 | 皮膜剥離無し | —   |
| 比較例5  | 15 $\mu\text{m}$ ( " )               | —  | 35                  | 光沢劣化   | 8      | 腐食少々   | ひび割れ有  | 皮膜剥離無し | —   |
| 比較例6  | 20 $\mu\text{m}$ (ノック)               | —  | 87                  | 良      | 8      | 腐食有    | 変化無し   | 皮膜剥離   | —   |
| 比較例7  | 30(有機塗膜)                             | —  | 65                  | 良      | 8      | 変色有    | 変色有    | 塗膜剥離   | —   |
| 比較例8  | 30(ケイ酸塩皮膜)                           | —  | 60                  | 白色化傾向  | 8      | 腐食少々   | 変化無し   | 皮膜剥離少々 | —   |
| 実施例9  | 290(SiO <sub>2</sub> 系皮膜)            | 0.005~0.05                                 | 65                  | 良      | 10     | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | ケイ素系の酸化皮膜 $1.5\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Si換算) |
| 実施例10 | 15( " )                              | 0.005~0.03                                 | 65                  | 良      | 9.0    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | 水和酸化皮膜 $6\mu\text{g}/\text{dm}^2$             |
| 実施例11 | 80( " )                              | 0.005~0.03                                 | 70                  | 良      | 9.5    | 腐食変色無し | 変化無し   | 塗膜剥離無し | Cr系酸化皮膜 $0.4\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (Cr換算)   |

## 【特 性】

上記各例で得た各製品について、皮膜量、耐食性、耐熱性、耐熱性、光輝性、皮膜密着性を調べた結果を表に示す。

尚、耐食性は、JIS H8881に準拠し、CASS試験(168hr)後の外観変化をレイティングナンバーにて調べたものであり、耐熱性は、大気暴露試験(0ヶ月、外裾野市)後の外観変化、耐熱性は、溶接時の加熱を考慮して、400℃で20分間加熱後の表面の変色状況及び皮膜剥離等をチェックしたものである。

光輝性は、JIS D5705に準拠して表面反射率を測定し、塗膜密着性はJIS K5400に準拠して、耐衝撃試験を実施し、塗膜の割れ、剥がれを調べたものである。

表に示すように、耐食性複合皮膜が設けられていても、該皮膜が厚すぎる場合には、比較例1に示すごとく、外観及び耐熱性が悪く、さらには密着性も悪い。また逆に、該皮膜が厚すぎても、比較例2に示すごとく、外観が悪く、かつ、耐食性、

耐熱性も悪くなる。

これに対して、本発明のごとく構成させた場合には、上記のごとき欠点が見られない。すなわち、表及び実施例との対比から理解できるように、SiO<sub>2</sub>系硬質皮膜に対して下地処理が行なわれていると、該硬質皮膜の密着性の改善のみならず、耐食性が一段と改善されているのが比較例3及び実施例10との比較から明瞭である。

また、本発明の複合皮膜を有するアルミニウム材は、比較例4,5に示される陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材に比べて、外観、耐食性、耐熱性及び耐熱性等の点においてもその特性が優れているものであり、さらには、比較例6に示されるノック皮膜や、比較例7に示される有機塗膜よりも希段に優れたものであるから、建築、機械、運輸、電子、電気その他の工業資材としてその利用効果は絶大なものがある。

特許出願人

三菱アルミニウム株式会社